

# Estudio de Monocristalinidad en Cristales de Silicalita-1

/ ESTER MATEO GONZÁLEZ (1\*), MARTA NAVARRO ROJAS (1,2), BEATRIZ DIOSDADO CABRERA (3), JOAQUÍN CORONAS CERESUELA (2)

(1) Área de Cristalografía y Mineralogía. Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. C/Pedro Cerbuna 12. 50009 Zaragoza (España)

(2) Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza. C/María de Luna 3. 50018 Zaragoza (España)

(3) Servicio de difracción de Rayos X y análisis por fluorescencia. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. C/Pedro Cerbuna 12. 50009 Zaragoza (España)

## INTRODUCCIÓN.

Un aspecto importante en la investigación de los materiales microporosos, en concreto de las zeolitas, es entender los procesos de cristalización. El conocimiento de los procesos químicos involucrados en la transformación de reactivos químicos en estructuras zeolíticas cristalinas y los factores que influyen, permite desarrollar la síntesis de nuevos materiales así como poder controlar la morfología y el tamaño de los cristales.

Asimismo, poder diseñar los cristales sintetizados abre nuevas posibilidades en diferentes campos debido a que el tamaño y la morfología de los cristales son parámetros que influyen sustancialmente en muchas de las áreas de aplicación de las zeolitas tales como los procesos de adsorción, de separación y catalíticos (Coronas, 2010).

El rango de tamaño de cristales de zeolitas sintéticos es amplio desde zeolitas coloidales de unas pocas decenas de nanómetros (Mintova y Bein, 2001) a cristales gigantes de dimensiones milimétricas (Kadono y cols., 2008; Mateo y cols., 2009). Las zeolitas coloidales se utilizan como semillas para el crecimiento de cristales o membranas con finalidades catalíticas o de adsorción y en otros campos (nanomedicina, sensores, etc.) donde la reducción de las dimensiones es un parámetro clave (Wantanabe, 2011). Por otra parte, cristales de grandes dimensiones son interesantes desde el punto de vista de caracterización estructural, permiten realizar multitud de medidas que no serían factibles en zeolitas de unas pocas micras (adsorción, difusión, reactividad, dilatación, elasticidad, etc.) y son utilizados en sensores y en aplicaciones eléctricas (Lethbridge y cols, 2005, Kida y cols., 2004).

En trabajos anteriores, hemos revisado los factores que influyen en la síntesis de cristales milimétricos de silicalita-1 (Navarro y cols., 2010) y las estrategias para eliminar el agente estructurante de los poros zeolíticos y, de esta manera, activar los cristales para futuras aplicaciones (Mateo y cols., 2009).

El objetivo de este trabajo es estudiar el rango de tamaños y la monocristalinidad de los cristales de silicalita-1 obtenidos en síntesis hidrotermales donde la transferencia de masa es la que gobierna el proceso global de cristalización.

## EXPERIMENTAL.

Siguiendo la metodología descrita por Shimizu y Hamada (2001), se han obtenido cristales de silicalita-1 de tamaños entre 0,16 y 2,6 mm. utilizando un gel precursor con una relación molar 24 TPAOH: 38 HF: 1000 H<sub>2</sub>O (donde TPAOH es hidróxido de tetrapropilamonio y actúa como agente director de la estructura). Se han sustituido las típicas fuentes de silicio por otras menos solubles como vidrio de cuarzo en forma de tubos. De esta manera, se mantiene una concentración de SiO<sub>2</sub> baja y constante durante la síntesis hidrotermal. Estos tubos (3,14 g.) se sumergen en 20 mL de solución en un autoclave de Teflón a 200°C durante 34 días.

La identificación de los cristales sintéticos se realizó mediante difracción de Rayos X en un difractor de ánodo rotatorio Phillips™ PW1729 usando radiación CuK $\alpha$  y un monocromador de grafito. Las medidas de cristalinidad se llevaron a cabo mediante difracción de Rayos X monocristal en un difractor Oxford Xcalibur S. También, se ha utilizado un estereomicroscopio Leica MZ7<sub>5</sub> y un microscopio Olympus Bx41 TRF (campo oscuro y campo claro) para clasificar y

caracterizar los cristales zeolíticos: determinar el tamaño, la morfología, el grado de pureza, posibles intercrecimientos y fracturas.

## RESULTADOS.

### Tamaños.

Tras dos síntesis hidrotermales en las condiciones anteriormente descritas se han obtenido 1114 cristales. Dichos cristales han sido caracterizados por difracción de Rayos X, mostrando que silicalita-1 es la única fase zeolítica presente.

Se ha realizado un estudio granulométrico de cada uno de los cristales mediante microscopía óptica y estereomicroscopía. En la tabla 1 se exponen los tamaños medios, dominantes y máximos y mínimos a lo largo de los tres ejes principales. Se obtienen cristales con tamaños medios de 0,5 mm., observándose un ancho rango de tamaños de los cristales que va desde 0,16 a 2,6 mm a lo largo del eje c. Dicha heterogeneidad queda evidenciada al representar la curva de distribución donde se deduce que existen dos tamaños dominantes con anchas desviaciones estándar. El primero entre 0,382 y 0,433 mm y el segundo entre 0,751 y 1,243 mm. Dichos resultados pueden justificarse por los largos tiempos de síntesis (34 días), debido a que encontramos

	Media ( $\mu\text{m}$ )	Modas ( $\mu\text{m}$ )	Mín / Max ( $\mu\text{m}$ )
Lc	501	433 $\pm$ 150 1243 $\pm$ 379	160/2600
La	472	423 $\pm$ 115 869 $\pm$ 214	180/1720
Lb	429	382 $\pm$ 86 751 $\pm$ 216	160/1320

Tabla 1. Tamaño medios, tamaños dominantes (desviación estándar) y tamaños máximos y mínimos de los cristales de silicalita-1 obtenidos. (Li indica el tamaño del cristal a lo largo del eje li).

**palabras clave:** Zeolita, Crecimiento cristalino, Cristalinidad.

**key words:** Zeolite, Crystal growth, Crystallinity.

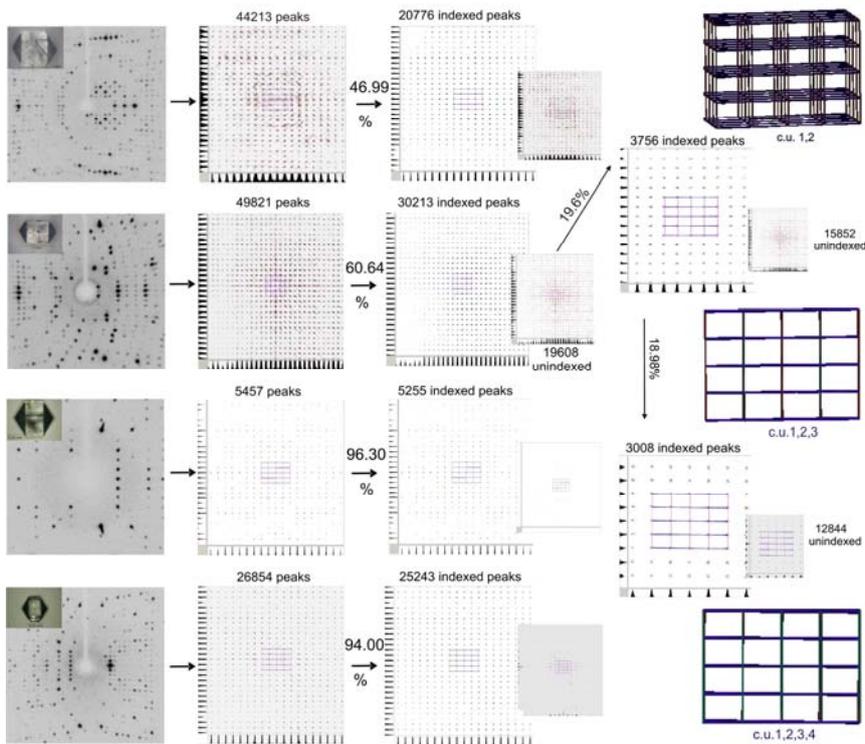


fig 1. Diagramas de difracción de monocristal de cristales de silicalita-1 de distintos tamaños a lo largo del eje c (1,5 mm; 1 mm; 0,5 mm y 0,25 mm).

cristales zeolíticos en distintas fases del crecimiento cristalino. Si representamos  $N/N_t$  (donde  $N$  es el número de partículas acumulado de un determinado tamaño y  $N_t$  es el número acumulado total de partículas) en función de los tamaños de los cristales a lo largo de los ejes principales se ajusta perfectamente a la ecuación de Boltzman con un coeficiente de regresión mayor de 0,99.

**Monocristalinidad.**

Para determinar la monocristalinidad de los cristales de silicalita-1 obtenidos se han elegido cristales con tamaños a lo largo del eje c de: 1,5; 1; 0,5 y 0,25 mm. En la Fig. 1 se representa los diagramas obtenidos mediante difracción de rayos X monocristal en cada uno de los casos. Debido a limitaciones del equipo no se han podido estudiar los ejemplares con tamaños mayores.

Una vez determinada la celdilla unidad de los diferentes cristales de silicalita-1 ( $a=20,090$  A,  $b=19,996$  A,  $c=13,395$  A;  $a=90^\circ$ ,  $b=90^\circ$ ,  $c=90^\circ$ ), se han orientado a lo largo de cada uno de sus ejes. En la Fig. 1 se muestran las fotos axiales de las muestras a lo largo del eje c. Estas fotos axiales confirman la simetría rómbica, se observan picos de difracción muy bien definidos, sin

solapamientos y separados una distancia coherente con los ejes cristalográficos. Además se ha hecho una toma de datos completa de cada una de las muestras. En los cristales mas pequeños analizados (tamaños de 0,25 y 0,5 mm) se ha visto que un 94 y un 96% respectivamente, encajan con esta celdilla unidad, siendo un porcentaje muy elevado, que unido a la información de las fotos axiales indica que los cristales zeolíticos son monocristalinos y no tienen apenas imperfecciones.

Al aumentar el tamaño de los cristales observamos una pérdida de la monocristalinidad. Se ha visto que el porcentaje de picos que encajan con la celdilla unidad original disminuye en muestras con tamaños mayores (60% en el caso del cristal de 1 mm y 47 % en el cristal de 1,5 mm). Sin embargo, al analizar los picos desubicados en el caso del cristal de 1 mm vemos que una parte de ellos coinciden fielmente con otras 2 celdillas unidad también de silicalita-1. Al examinar la relación entre estas celdillas unidad dentro del mismo cristal se deduce que están giradas unas respecto a otras un ángulo muy bajo.

**CONCLUSIONES.**

Al sintetizar cristales de silicalita-1

siguiendo siguiendo la metodología de Shimizu y Hamada (2001) podemos obtener cristales de grandes dimensiones de hasta 2,5 mm. Además, al realizar un estudio granulométrico se deduce que podemos obtener cristales con un amplio rango de tamaños y ser clasificados por tamaños para futuras aplicaciones y caracterizaciones. Asimismo, se ha podido verificar que estos cristales son monocristalinos cuando el tamaño es inferior a 0,5 mm. Al aumentar el tamaño de los cristales zeolíticos se pierde monocristalinidad aunque dichos cristales serían aptos para diversas aplicaciones debido a que las celdillas unidad asociadas a un mismo cristal pertenecen a silicalita-1 y están rotadas sutilmente.

**AGRADECIMIENTOS.**

Se agradece la financiación del Gobierno de Aragón (DGA PIP062/2005) y del Ministerio de Educación (MAT2007-61028 y MAT2007-29254-E).

**REFERENCIAS.**

Coronas, J. (2010): Present and future synthesis challenges for zeolites. *Chem. Eng. J.*, **156**, 236-242.

Kadono, T., Tajima, M., Shiomura, T., Imawaka, N., Noda, S., Kubota, T., Okamoto, Y. (2008): Hydrothermal synthesis of giant single crystals of MFI type zeolite: modified bulk material dissolution method. *Microp. Mesop. Mat.*, **115**, 454-460.

Kida, T., Kojima, K., Ohnishi, G.Q., Guan, A., Yoshida, A., (2004): Synthesis of large silicalite-1 single crystals from two different silica sources. *Ceram. Int.*, **30**, 727-732.

Lethbridge, Z.A.D., Williams, J.J., Walton, R.I., Evan, K.E., Smith, C.W. (2005): Methods for the synthesis of large crystals of silicalite zeolites. *Microp. Mesop. Mat.*, **79**, 339-352.

Mateo, E., Paniagua, A., Güell, C., Coronas, J., Santamaría, J. (2009): Study on template removal from silicalite-1 giant crystals. *Mat. Res. Bull.*, **44**, 1280-1287.

Mintova, S., Bein, T. (2001): Microporous films prepared by spin-coating stable colloidal suspensions of zeolite. *Adv. Mater.*, **13** (24), 1880-1883.

Navarro, M., Mateo, E., Coronas, J. (2010): Factores que influyen en la síntesis de monocristales milimétricos de silicalita-1. *Macla*, **13**, 167-168.

Shimizu, S., Hamada, H. (2001): Synthesis of giant zeolite crystals by a bulk material dissolution technique. *Microp. Mesop. Mat.*, **48**, 39-46.

Watanabe, R., Yokoi, T., Tatsumi, T. (2011): Synthesis and application of colloidal nanocrystals of the MFI-type zeolites. *J. Colloid and Inter. Sci.*, **356**, 434-441.